

Présentation générale de la SPIR

D. Bastianelli, L. Thuriès

CIRAD, Montpellier
(France)



« SPIR » ?

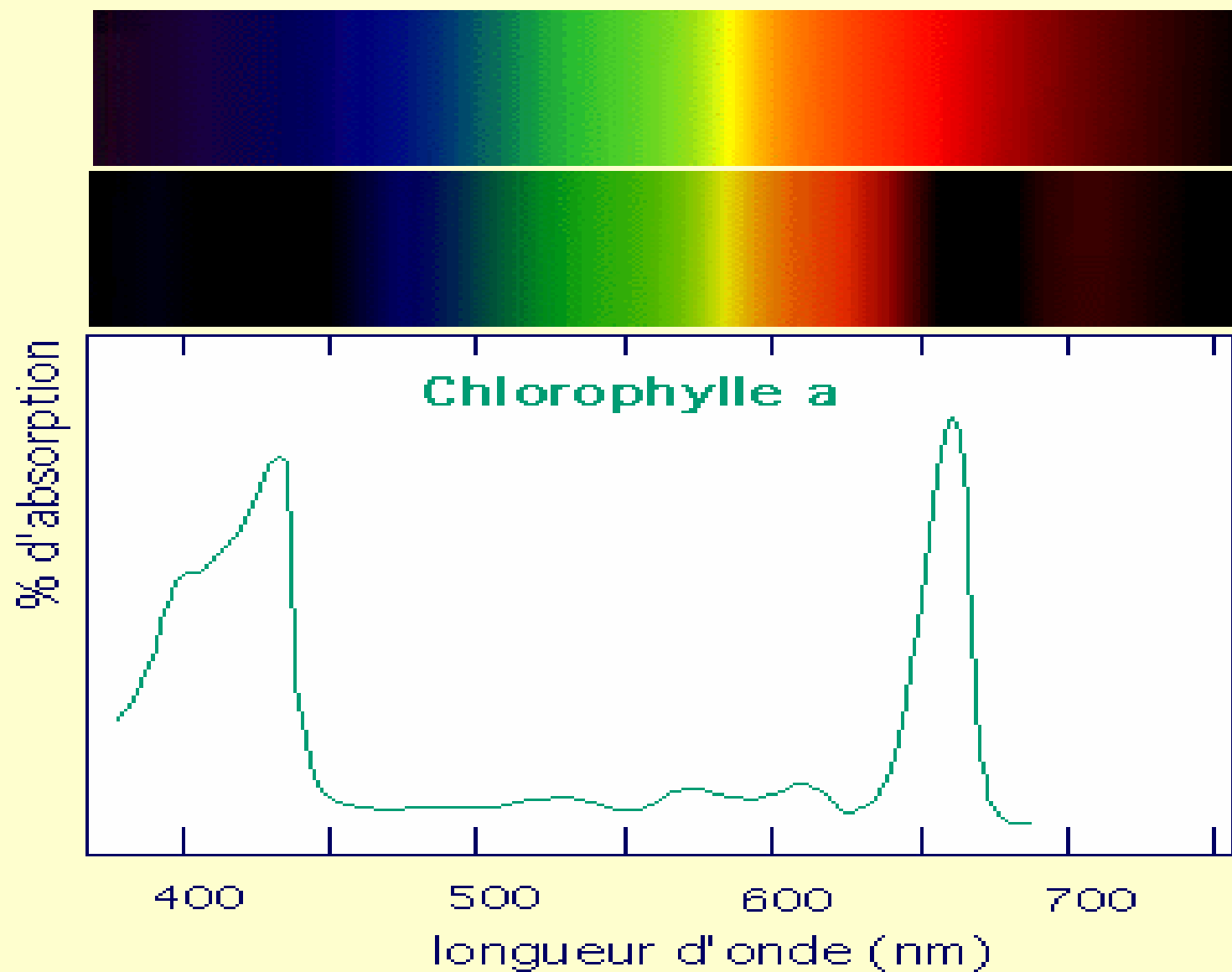
- Spectroscopie dans le Proche Infrarouge
- = NIRS
 - Near Infrared Spectroscopy

La relation couleur / composition ...



L'herbe est elle verte ?

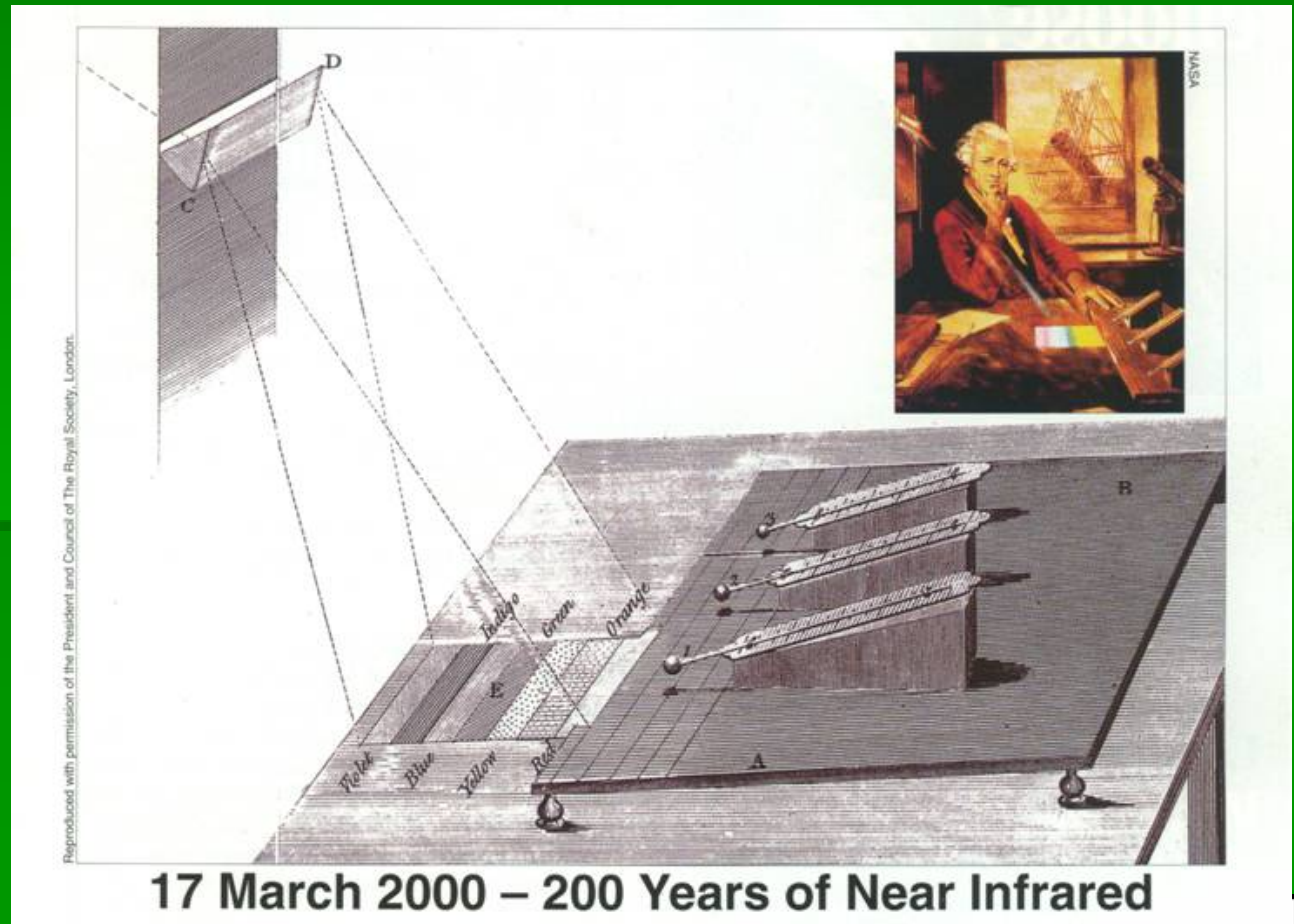




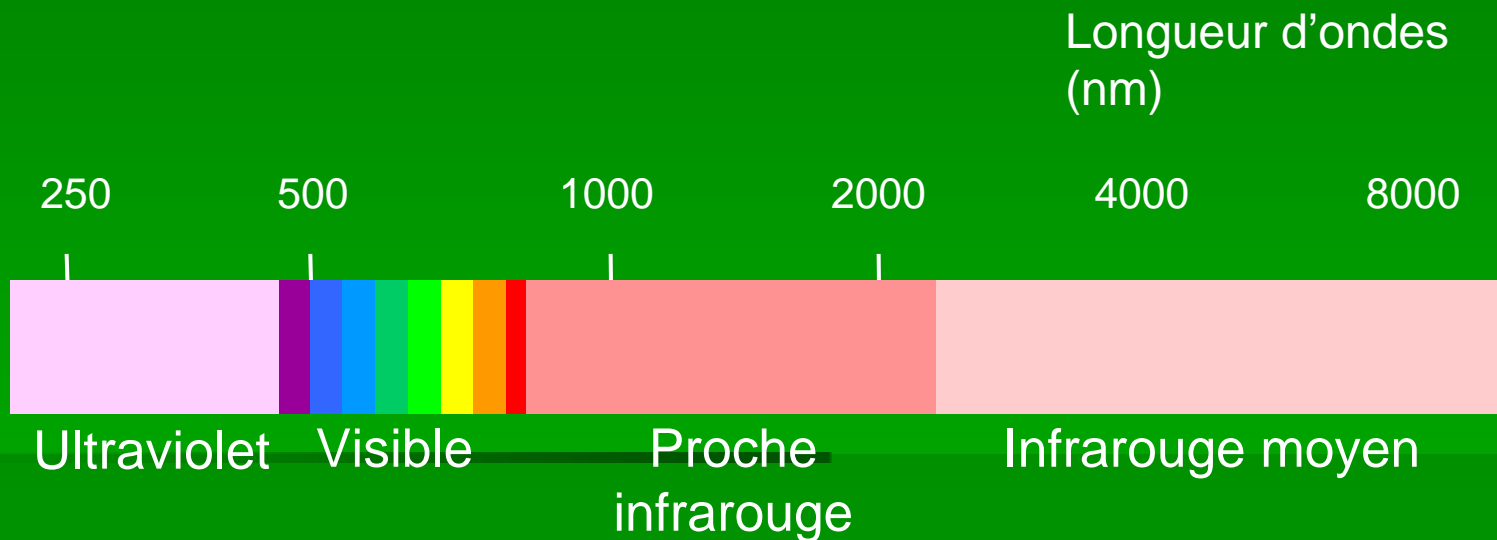


Le "Proche infrarouge"

L'expérience des thermomètres William Herschel en 1800

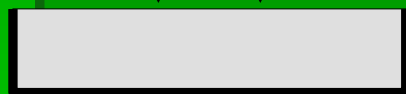


Les différentes zones du spectre lumineux



*source
lumineuse*

*lumière
non-absorbée*

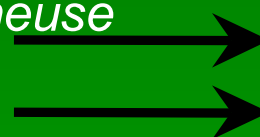


échantillon

Mesure en réflexion

*source
lumineuse*

*lumière
non-absorbée*



échantillon

Mesure en transmission

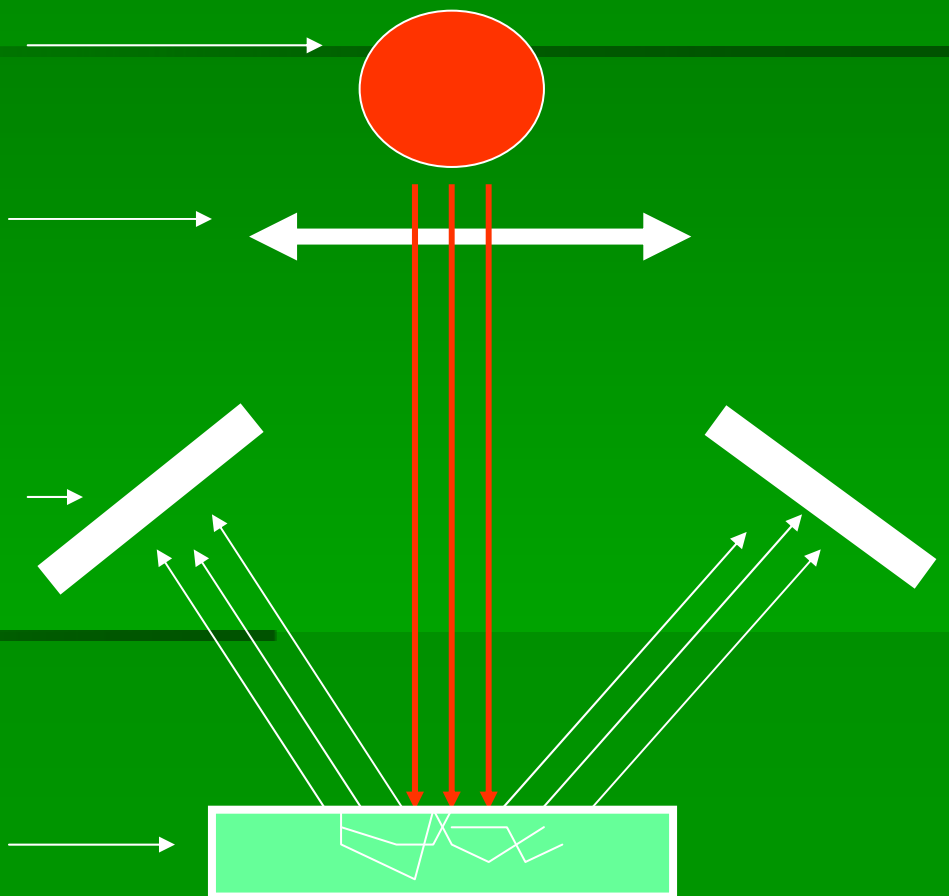
Principe de la spectroscopie proche infrarouge

Source lumineuse

Dispositif de sélection des longueurs d'onde

Capteurs photosensibles

Echantillon



Instruments : types

■ Sources lumineuses

- Appareils à filtres (filtres tournants, filtres optiques interférentiels) : Séquentiels / non dispersifs
- Systèmes à monochromateur (réseau fixe, réseau tournants) : Séquentiels / dispersifs
- Diodes luminescentes
- FT-IR (interféromètre de Michelson) : Multiplexé / non dispersif

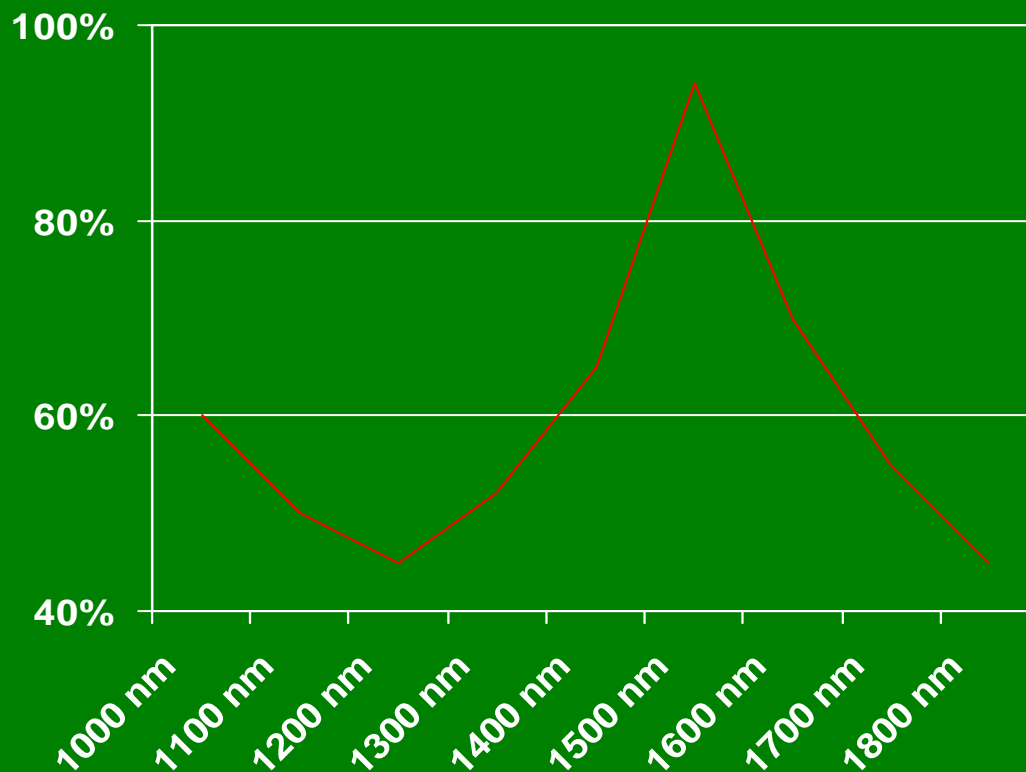
■ Détection

- 1 détecteur (séquentiel)
- Barrette de diodes photosensibles
- Camera CCD



Ex: Un spectre avec 9 λ

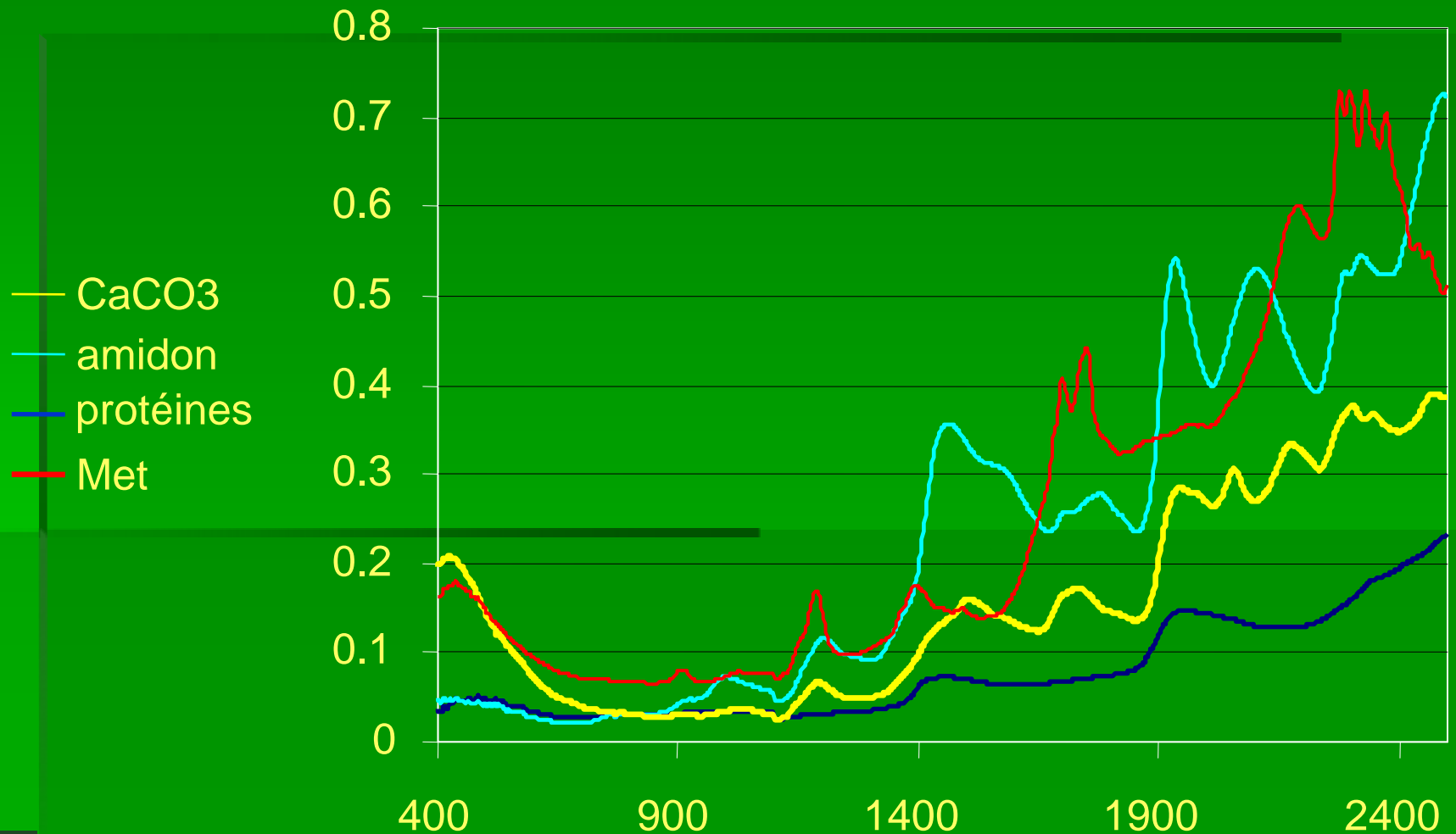
λ	1000 nm	1100 nm	1200 nm	1300 nm	1400 nm	1500 nm	1600 nm	1700 nm	1800 nm
Ech.1	60%	50%	45%	52%	65%	94%	70%	55%	45%



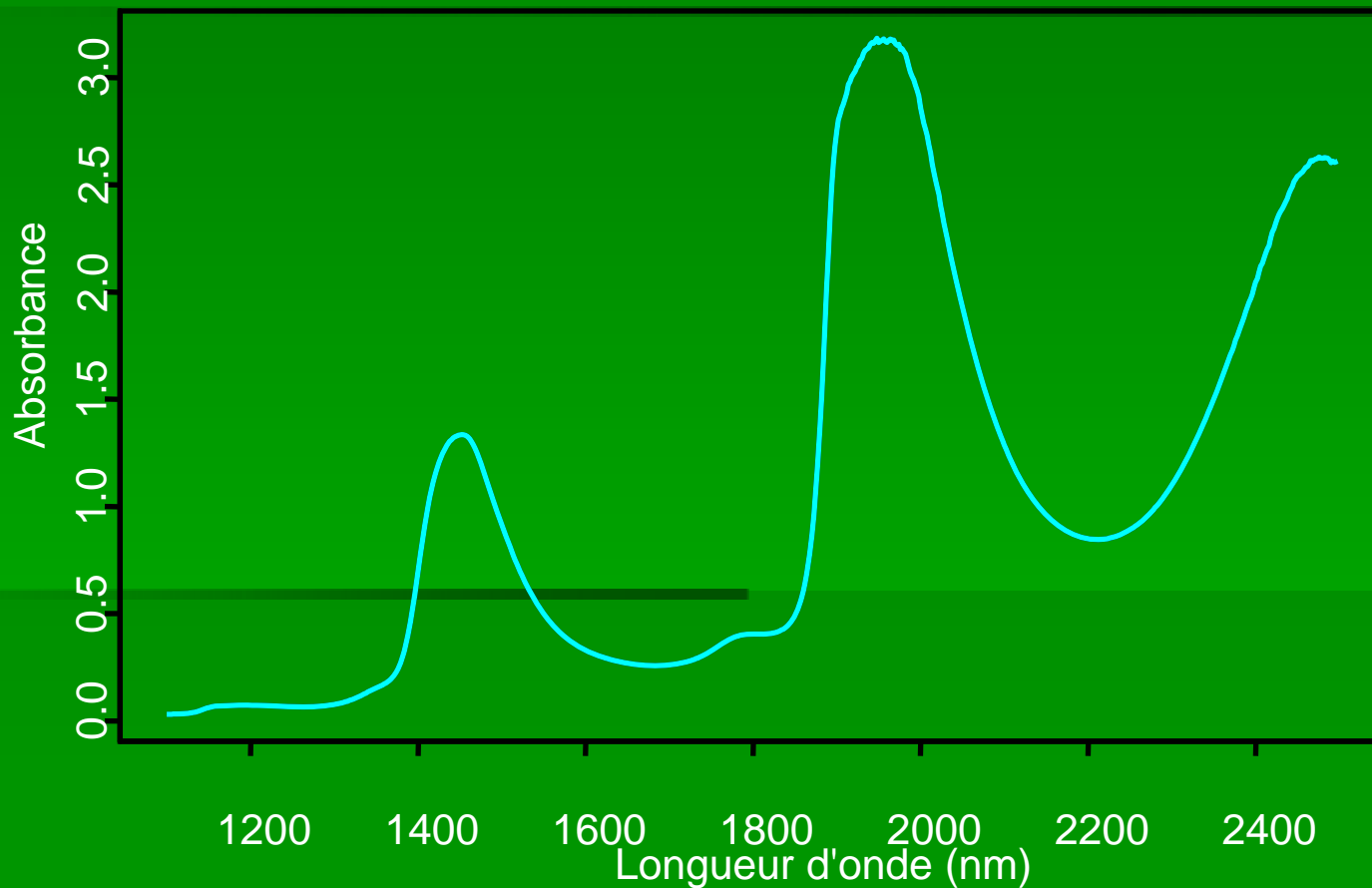
Une série de 8 spectres (8 échantillons) mesurés pour 9 longueurs d'onde

λ	1000 nm	1100 nm	1200 nm	1300 nm	1400 nm	1500 nm	1600 nm	1700 nm	1800 nm
Ech.1	60%	50%	45%	52%	65%	94%	70%	50%	45%
Ech.2	61%	55%	44%	55%	65%	94%	72%	55%	48%
Ech.3	62%	51%	48%	51%	65%	94%	79%	51%	44%
Ech.4	55%	52%	44%	52%	65%	94%	71%	52%	42%
Ech.5	60%	48%	42%	48%	65%	94%	74%	48%	45%
Ech.6	58%	50%	45%	50%	65%	94%	69%	50%	44%
Ech.7	61%	52%	44%	52%	65%	94%	72%	52%	46%
Ech.8	59%	49%	46%	52%	65%	94%	70%	49%	45%

Absorption de produits purs



Spectre PIR de l'eau liquide



En résumé

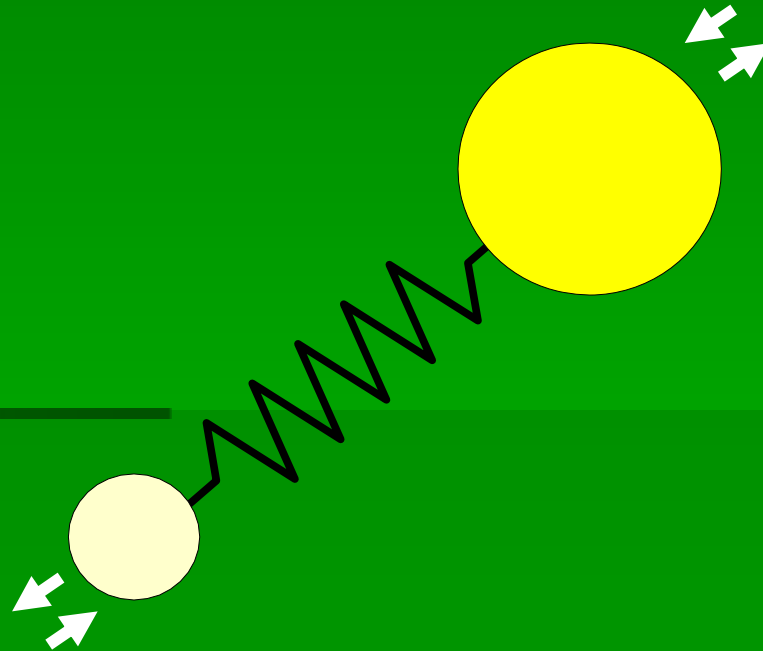
- Les « couleurs » infrarouges sont liées à la composition chimique
- Le « spectre » de réponse à la lumière est une signature d'un produit

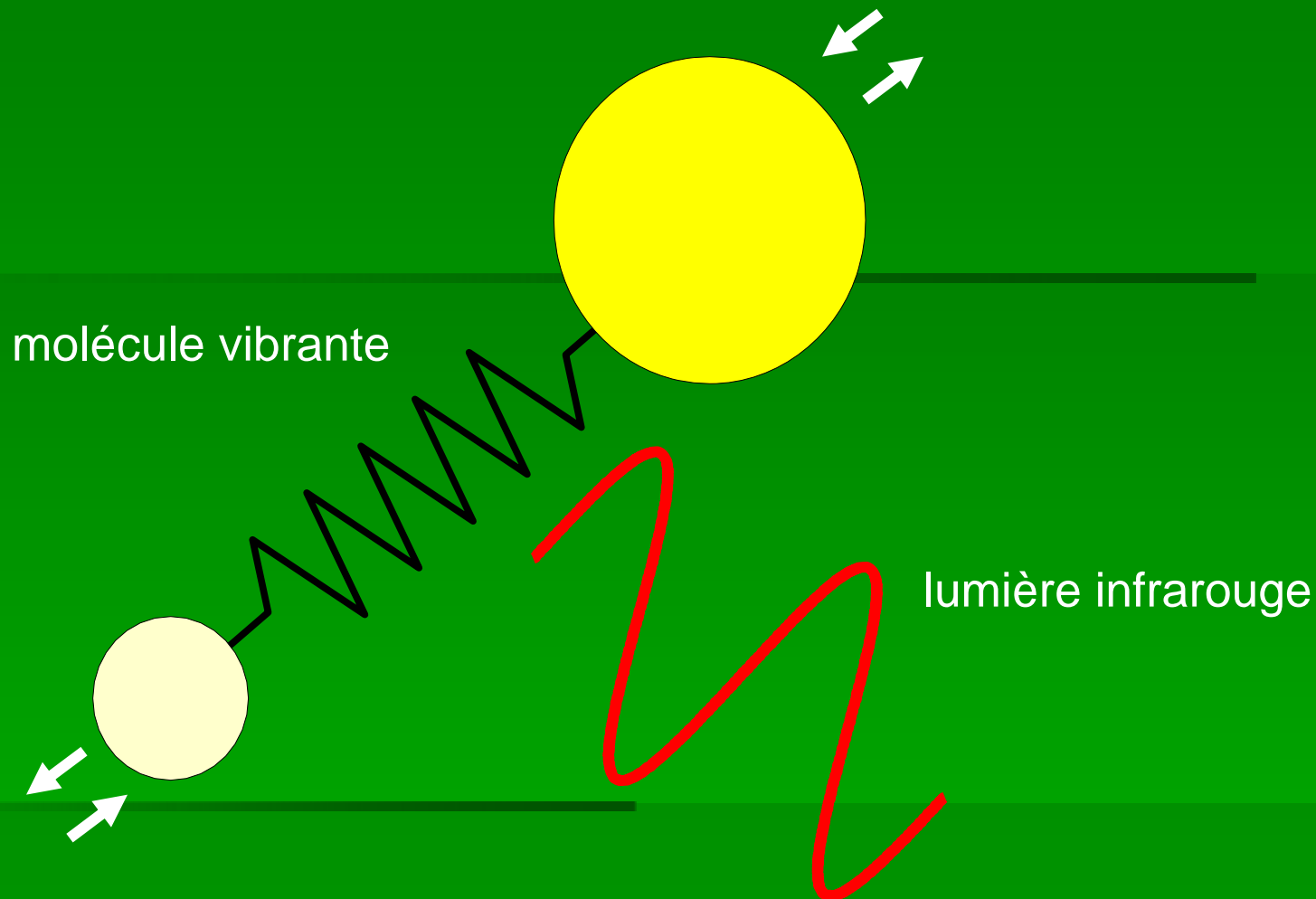
Un tout petit peu de théorie ...

Modèle physique d'une liaison chimique

=

Ressort



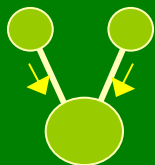


L'absorption d'énergie lumineuse n'est possible
que lorsque la fréquence naturelle de la liaison (ressort)
est égale à la fréquence de la lumière

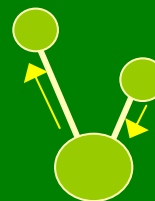
Cirad – Phalippou Frayssinet – Green Expo 30 nov. 2005

Vibrations moléculaires dans le PIR

1. ELONGATION

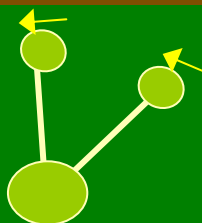


Symétrique

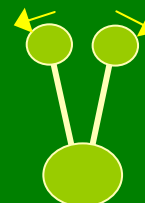


Asymétrique

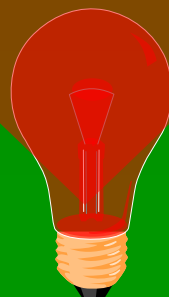
2- VIBRATIONS DANS LE PLAN



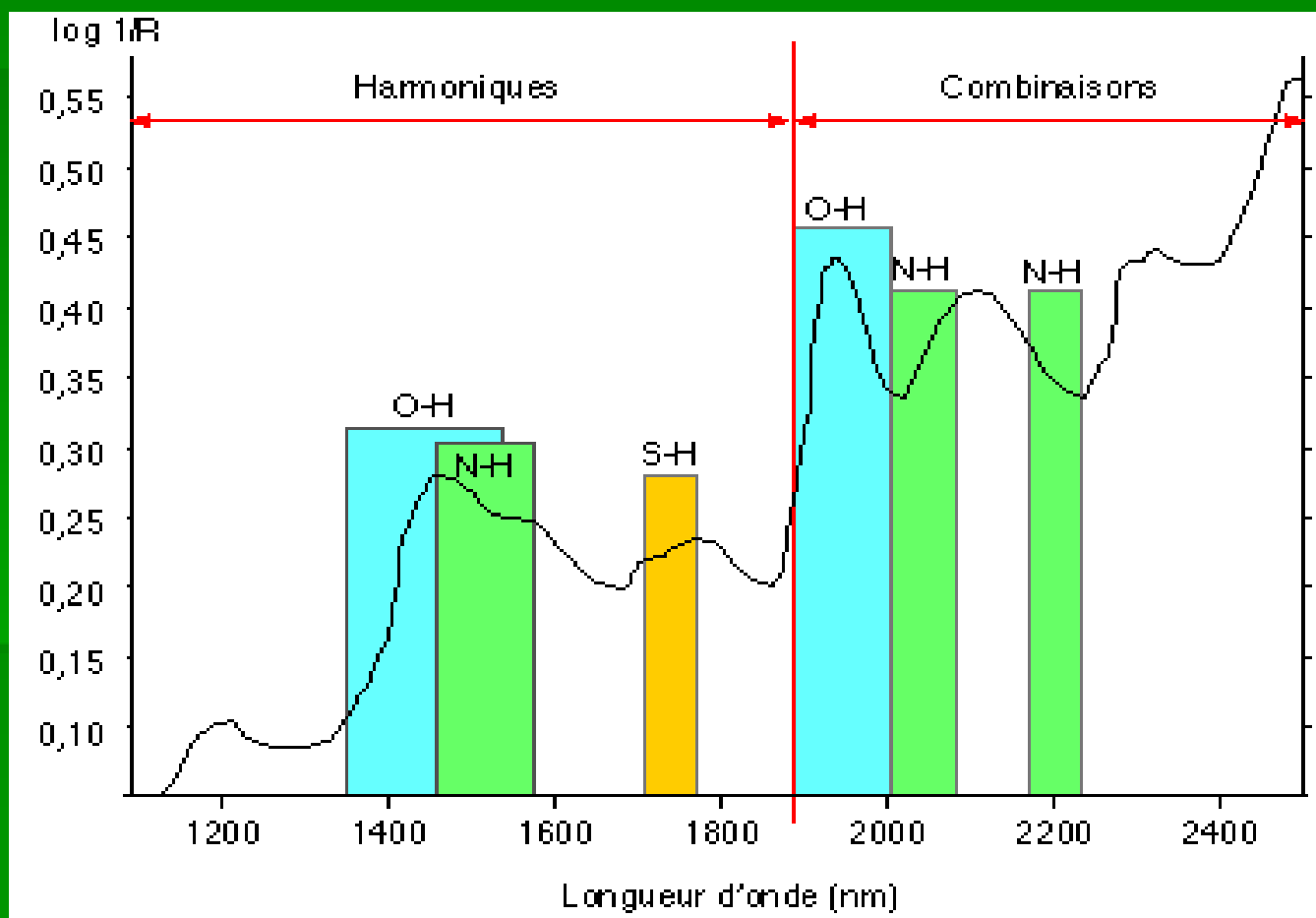
Balancement



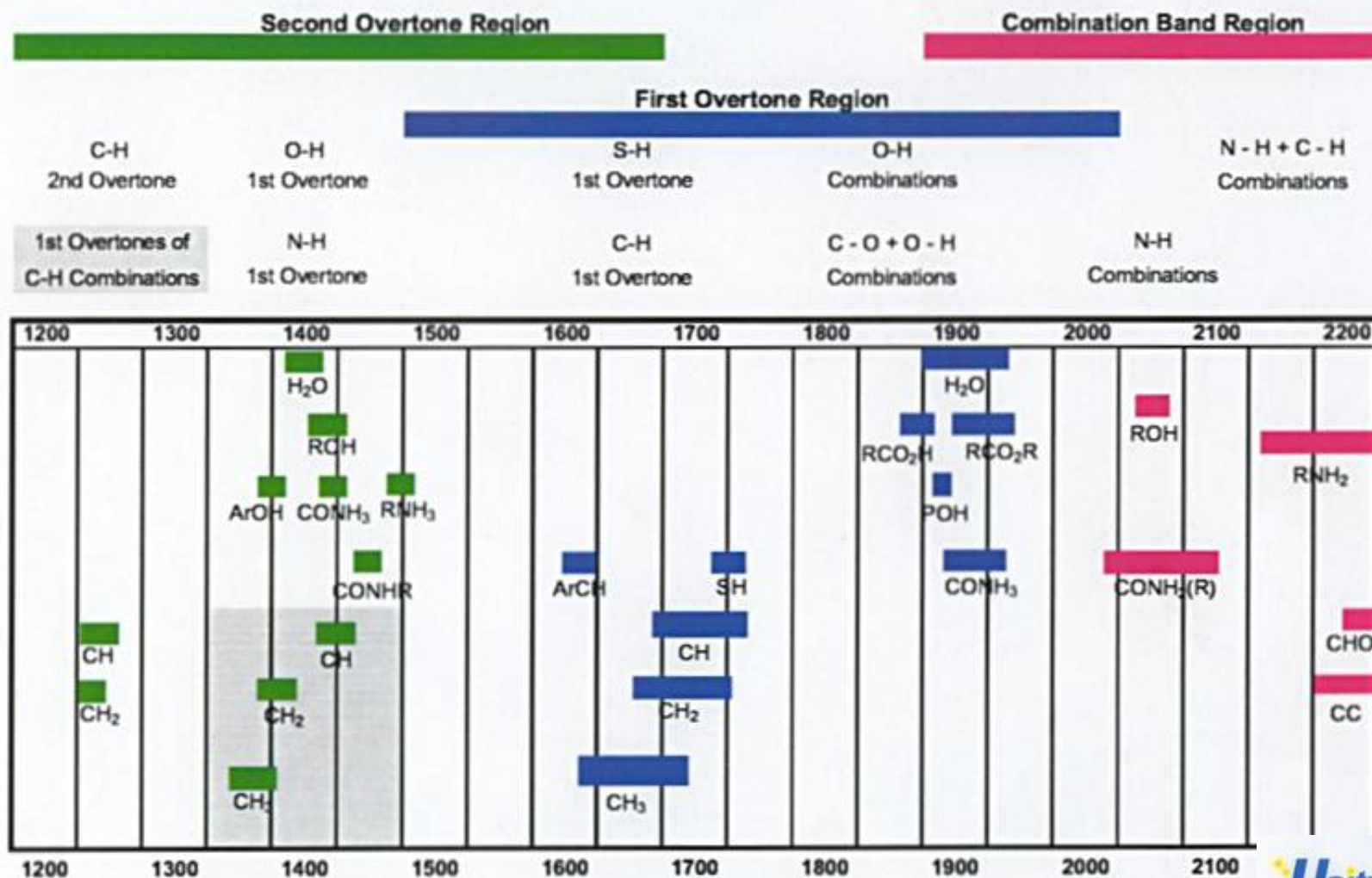
Cisaillement



Le spectre PIR = rien de fondamental



NIR Absorptions in the 1200-2200 nm Range



Utiliser le PIR en analytique

➔ **Prédire** = « calibrer »

Spectres vs analyses chimiques de référence

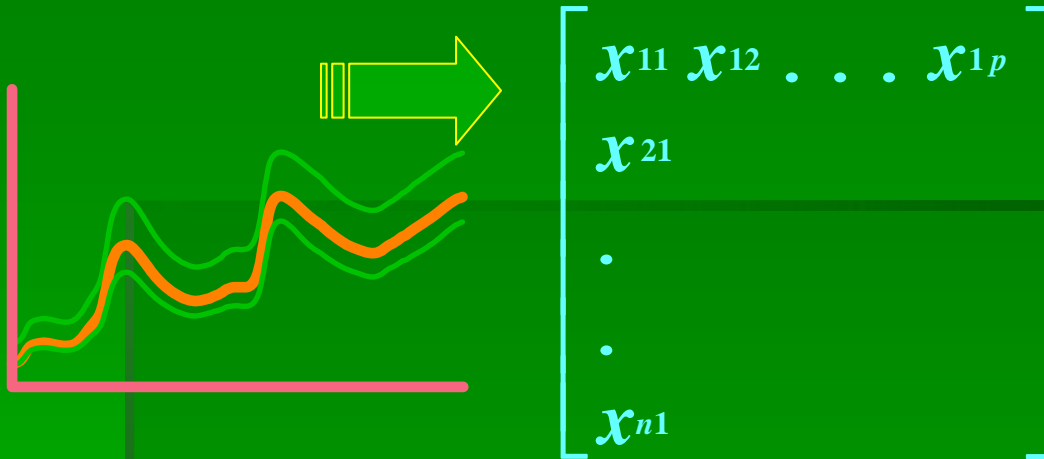
➔ **Calibrer** = extraire l'information

PIR = information mélangée (physique + chimie)
Interaction entre les réponses des constituants

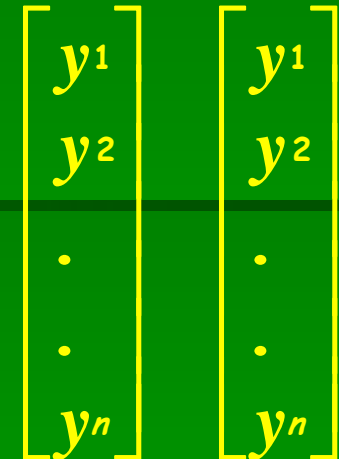
➔ **Extraire l'information** = établir une relation statistique

Relation statistique = régression
Interpolation / Extrapolation

Spectres

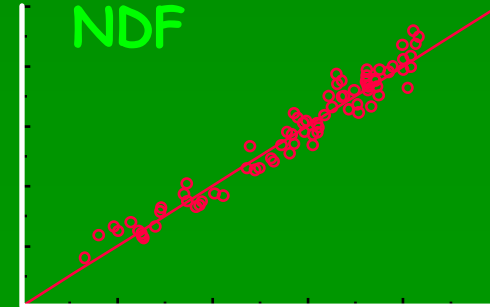
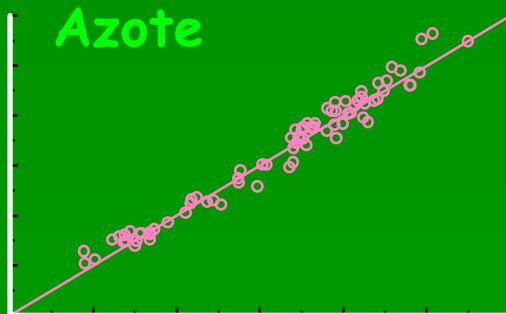


Références analytiques

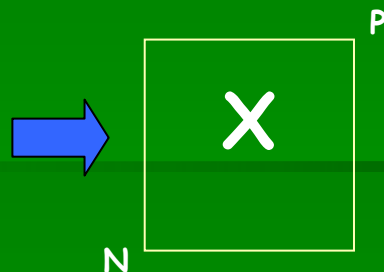
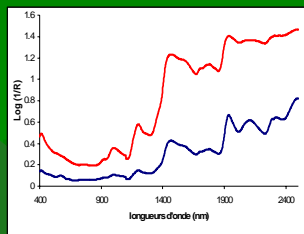


Modèle de calibrage

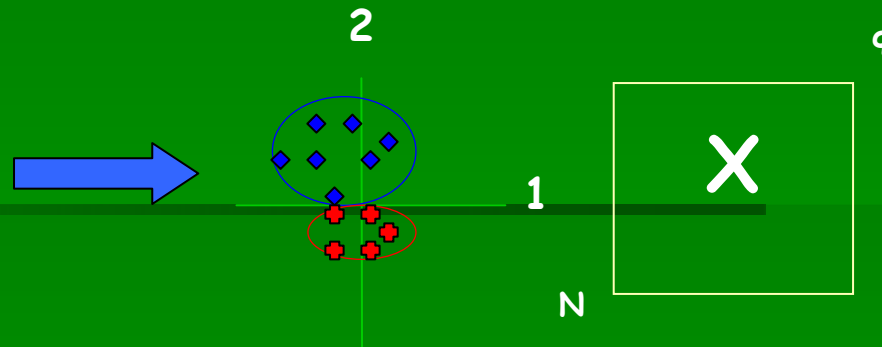
$$Y = b_0 + b_1 X_1 + \dots + b_i X_i + b_p X_p$$



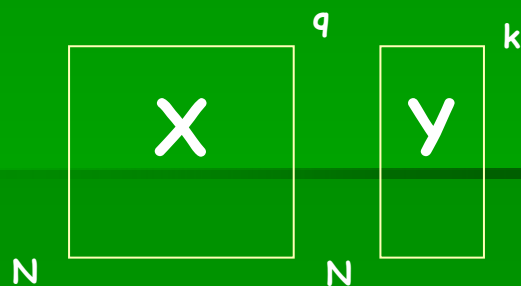
DEVELOPPER UNE CALIBRATION SPIR (F. Davrieux)



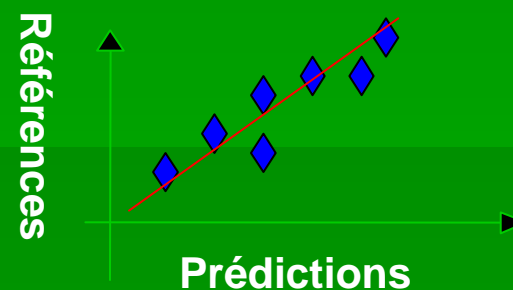
Acquisition des spectres/
Matrice des données spectrales.



Contrôle population spectrale
ACP / graphes/ distances

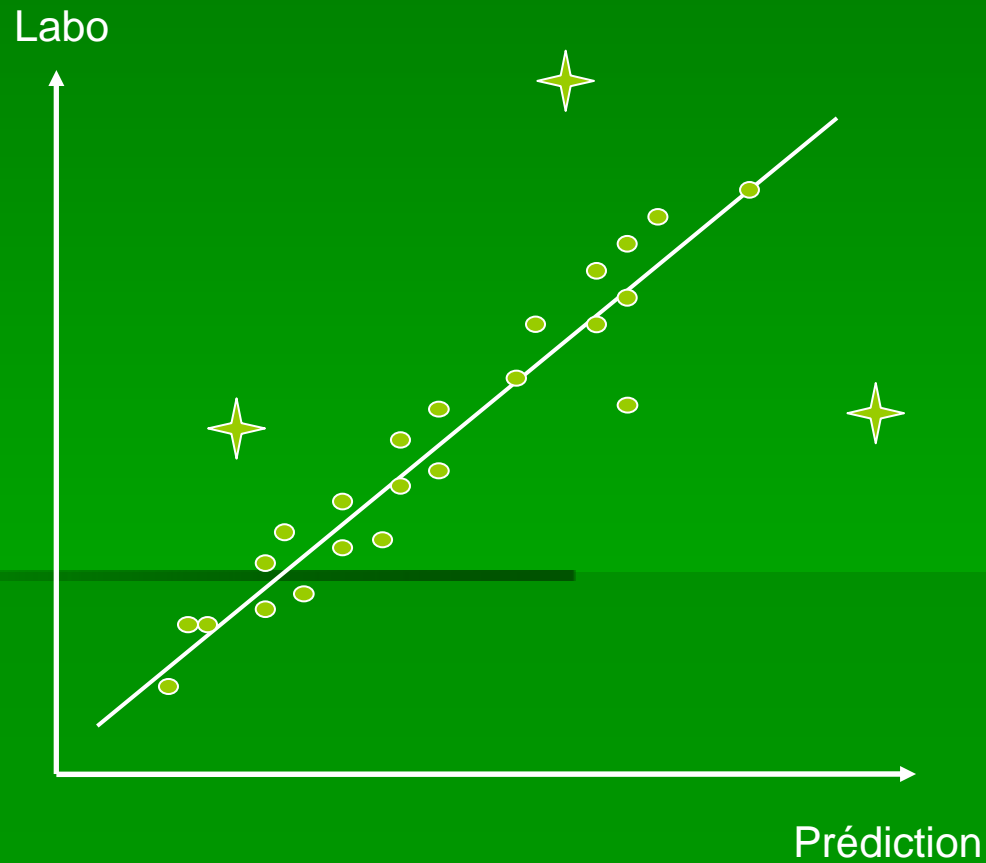


Développement de calibration
régressions



Validation du modèle/
maintenance de la base

Evaluation d'un modèle de calibration: Qualité de l'ajustement



- De PIR en PIR ...

- Utilisations de la SPIR
- Approches et applications
- Exemples

Des utilisations variées

Bases globales

Bases produits

Matières premières (Ex. Son de riz, manioc, café, cacao, tourteaux ...)

Fourrages naturels et cultivés (par espèce, région, ...)

Cafés, Fourrages

Sélection d'individus

Individus à analyser

Individus typiques ou atypiques

Données qualitatives

Origines
Variétés
Analyse sensorielle

Laboratoire

Contrôle résultats analytiques

Identification de données aberrantes

Calibrations « jetables »

Utilisation en recherche, allègement de protocoles analytiques

Quels résultats analytiques ?

- La SPIR n'est pas une « analyse » mais une « prédiction »
- Précision, validité, robustesse sont des propriétés ...
 - De la base de calibration
 - Couverture de la variabilité
 - Analyses de référence
 - De la qualité de la calibration
 - Choix des méthodes statistiques
 - De l'utilisation de la calibration
 - base de prédiction
 - maintenance

Développement important, car

- Augmentation de la demande en analyses
 - Analyses de routine : tout contrôler
 - Contrôle qualité : MP, process, produits
- Évolution des techniques

En parallèle :

 - matériels (plus perfectionnés, plus stables, moins chers)
 - capacité de traitement des données
 - méthodes statistiques

Tendances

- Généralisation en contrôle qualité
 - Passage matière première -> produit fini
 - Applications en ligne
- Nouveaux champs d'application liés aux outils disponibles
- Applications biologie / physiologie
 - Bio-médical
 - Physiologie = taux de germination
- Utilisation en recherche = développement assez récent

Exemples d'utilisation

- Détection de Farines de viande dans des aliments pour animaux
- Détection de contrefaçons de Cigares cubains
- Identification des molécules en industrie pharmaceutique
- Contamination des poulets en abattoir
- Tri des déchets issus du tri sélectif
- Analyse en routine de la qualité du blé (1000 NIT en France)
- Mesure de paramètres non directement observables (crottes de chamois ou de bouquetins ???)
- Estimation de la maturité des pommes, du raisin au champ
- Protocoles expérimentaux de grande envergure
- Monitoring de la fermentation des yoghourts en temps réel
- Dosage de progestérone dans le plasma chez la vache
- Cartographie de la teneur en protéine des blés au champ
- Authentification de l'origine de cafés verts
- Taux de matières grasses dans le saumon fumé

Contraintes et limites :

- Nécessité d'une méthode de référence
- Calibration spécifique par produit et constituant
- Nécessite d'établir des bases spectrales robustes
- Inadaptée au dosage de traces et de résidus
- Pas de réponse aux composés minéraux...en principe
- Assurer la pérennité des bases et leur transfert entre instruments : Standardisation & suivi des bases (spectres + référence)

Avantages de la technique NIR

- rapidité (de quelques ms à 1mn)
- précision
- facilité de mise en œuvre
- non destructive
- non polluante
- multicritères Quantitatif et Qualitatif
- possibilité de traiter un grand nombre d'échantillons
- échantillons sous différentes formes
- analyses en labo, on line, sur le terrain
- possibilité de mise en réseaux des instruments

Mesurer quoi ? pourquoi ?

